

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-245473

(43)Date of publication of application : 01.11.1991

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

(21)Application number : 02-041783

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.02.1990

(72)Inventor : OZAKI YOSHIYUKI
NISHIYAMA AKIYOSHI
EDA NOBUO

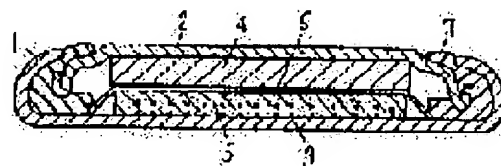
(54) NON-AQUEOUS SOLVENT SECONDARY CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a primary cell which is high in voltage and capacity by using carbonaceous material excellent in orientation property which is provided through a gaseous phase method.

CONSTITUTION: This non-aqueous solvent secondary cell is furnished with a rechargeable positive electrode 5, non-aqueous electrolyte solution and with a rechargeable negative electrode 4.

The negative electrode 4 is made of carbonaceous material in which the spacing (d_{002}) of a 002 face by a X-ray wide angle diffraction method is equal to or more than 3.37\AA ; but is less than 3.50\AA ; the thickness L_c of a crystallite in the direction of an axis (c) is equal to or more than 50\AA ; but is less than 200\AA ; and thickness L_a of the crystallite in the direction of an axis (a) is equal to or more than 100\AA ; but is less than 400\AA ; in this case, active material is absorbed in the carbonaceous material later on. In the second place, the cell is provided with a cell case made of an organic electrolyte solution resistant stainless steel, and with a sealing plate 2 made of same material as mentioned above, and a positive electrode current collector 3 made of stainless steel is welded to the inner face of the case 1. The negative electrode 4 made of metal Li is bonded onto the sealing plate 2 with pressure, and positive electrode mix 5 is filled in the current collector 3 which is composed of carbon fiber powder and fluorine resinous bonding agent by a ratio of 85:15 by weight, so as to be molded. The cell is provided with a separator 6 made of fine porous polypropylene, and with an insulation packing 7 made of polypropylene, and propylene carbonate to which perchloric acid Li is dissolved, is used as electrolyte solution.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

発 送 日 : 2006.07.04

提出期日 : 2006.09.04

特 許 庁 意 見 提 出 通 知 書

出 願 人 氏 名 大阪瓦斯株式会社の外 1 名
住 所 日本国大阪府大阪市中央区平野町 4 丁目 1-2

代 理 人 氏 名 金 昌 世
住 所 韓国ソウル特別市瑞草区良才洞 275-7
トラストタワー19 階(第一廣場特許法律事務所)

出 願 番 号 1998 年 特許出願 第 0703608 号
発明の名称 リチウム二次電池用負極材料およびその製造方法、ならびにそれを用いた二次電池

この出願に対する審査の結果、下記のような拒絶理由があるため特許法第 63 条の規定によりこれを通知しますので、意見があるか、補正が要る場合には 2006 年 9 月 4 日までに意見書[特許法施行規則の別紙第 25 号の 2 書式]又は／及び補正書[特許法施行規則の別紙第 5 号の書式]を提出して下さい(上記締め切りに対する延長は、毎回 1 ヶ月ずつ延長でき、これに対する別途の期間延長承認通知はしません)。

[理由]

この出願の特許請求の範囲第 7 項、第 9 項～第 12 項、第 28 項～第 31 項に記載された発明は、その出願前にこの発明の属する技術分野における通常の知識を有する者が下記に指摘した通りに容易に発明できるものであるため、特許法第 29 条第 2 項の規定によって特許を受けることができません。

[記]

引用発明 1 : 日本公開特許公報平 05-094838 号(1993.04.16.公開)←

引用発明 2 : 日本公開特許公報平 03-245473 号(1991.11.01.公開)

(1) 本願発明に対する 2005 年 10 月 5 日付の意見提出通知に対して、出願人は 2006 年 3 月 6 日付で意見書及び特許請求の範囲第 7 項が補正された補正書を提出しました。上記意見書で上記補正前の第 7 項の粉碎面がないという特徴は本願発明が粉碎工程が必要でないため発生する特徴であると記載しており、これを明確にするために第 7 項の「粉碎面がなく」を「粉碎工程によって発生する断面を有しておらず」に補正しました。本願明細書の第 22 頁の第 13 行～第 16 行[即ち、本件国際公開公報 W097/18160 号の第 16 頁の第 20 行～第 22 行]には「本願発明の製造方法によれば、芯材である炭素材料をピッチ、タールなどの重質油で被覆した後、洗浄、乾燥および焼成を行った場合でも粒子同士の融着乃至凝集を生じないので、得られた炭素材料を粉碎する必要はなく」と記載されているため、本願発明が粉碎工程を要しない理由は芯材炭素材料を被覆した後、乾燥/焼成工程で粒子同士の融着乃至凝集が生じないためであると記述しています。即ち、芯材炭素材料を被覆した後、これを乾燥/焼成する工程で粒子同士の融着乃至凝集が生じなければ本願の特許請求の範囲第 7 項の特徴のうち一つである粉碎工程によって発生する断面を有しない炭素材料になるのです。

上記引用発明 1 には BET による比表面積が $2\sim 25\text{m}^2/\text{g}$ である表面が低結晶性炭素で被覆された粒状芯材炭素材料に対する技術があり、上記被覆の形成方法の中にはプロパンなどの有機化合物の気相で熱分解させて形成したものも含まれています。上記気相法による炭素の被覆は本願の詳細な説明第 3 頁第 7 行～第 8 行で記載しているように各炭素粒子の融着、凝集などが無いので、上記引用発明 1 に記載された気相法また粉碎工程が要されず、結果的に粉碎工程によって発生する断面を有しません。

上記結果を持って本願の特許請求の範囲第 7 項と引用発明に記載された発明を比べて見れば、両者は両方とも粉碎工程による断面を有せず、比表面積が同一な範囲に含まれるなど基本的な技術構成は同一であり、但しその粒子の形態、即ち、本願が炭素材料の形態を球形又は楕円形にすることが有利であるのは、当業者には広く知られたことであり、炭素材料を球形または楕円形にすることも、当業者であれば容易に実施できる程度であるため、上記項は引用発明 1 から容易に発明できるものであります。

(2) 本願の特許請求の範囲第 9 項は、被覆形成用炭素材料が芯材炭素材料より低い結晶度を有することを付加限定しているが、上記引用発明 1 にも被覆形成用炭素材料が芯材炭素材料より低い結晶度を有すると期待されているので、上記項は引用発明 1 から容易に発明できるものであります。

- (3) 本願の特許請求の範囲第 10 項に記載された限定は芯材炭素材料(002)面の面間隔と結晶子厚さ(Lc、La)に対することであるが、上記限定された範囲は引用発明 2 に記載されたものであるため、本願の特許請求の範囲第 10 項は上記引用発明 1 に引用発明 2 の上記技術構成を適用して容易に発明できるものであります。
- (4) 本願の特許請求の範囲第 11 項は炭素材料の真比重の範囲を限定しているが、これは引用発明 1 に記載された真比重を含んでいるので上記項は引用発明 1 から容易に発明できるものであります。
- (5) 本願の特許請求の範囲第 12 項に記載された発明は体積基準の積算値であって、直径が $1\mu\text{m}$ 以下である粒子が全体の 10%以下である焼成された 2 層炭素材料であるが、放出容量と粒子のサイズが関係あることは当業者にはよく知られたものであるため、上記のような限定は当業者が通常の創作能力を発揮して過度でない繰り返し実験を通じて選定できる程度の最適化に過ぎないので、上記項は引用発明 1 から容易に発明できるものであります。
- (6) 本願の特許請求の範囲第 28 項～第 31 項は第 7 項の炭素材料が含まれたリチウム二次電池、炭素材料が陰極材料として用いられたリチウム二次電池、リチウム二次電池が非水系の場合及び固体電解質リチウム二次電池の場合や上記引用発明 1 に第 7 項の炭素材料を非水系固体電解質リチウム二次電池に陰極材料として用い得ることが記載されているので、上記項は引用発明 1 から容易に発明できるものであります。

[添付]

添付 1 日本公開特許公報 平 05-094838 号(1993. 04. 16)1 部。

添付 2 日本公開特許公報 平 03-245473 号(1991. 11. 01)1 部。以上。

2006. 07. 04

特 許 庁 化学生命工学審査本部
 無機化学審査チーム 審 査 官 イ・ゾングック

발송번호: 9-5-2006-038843974
발송일자: 2006.07.04
제출기일: 2006.09.04

수신 서울 서초구 양재동 275-7 트러스트타워19
층(제일광장특허법률사무소)
김창세

137-130

A copy of the Office Action

특 허 청

의견제출통지서

2005 006/SAE/PS

출원인명 칭 오사까 가스 가부시카가이샤 외 1명 (출원인코드: 519980752149)

주 소 일본 오사까후 오사까시 주오구 히라노마찌 4 초메 1-2

대리인명 칭 김창세

주 소 서울 서초구 양재동 275-7

트러스트타워19층(제일광장특허법률사무소)

출원번호 호 10-1998-0703608

발명의명 칭 리튬이차전지용음극재료, 그의제조방법및그를이용한이차전지



이 출원에 대한 심사결과 아래와 같은 거절이유가 있어 특허법 제63조의 규정에 의하여 이를 통지하오니 의견이 있거나 보정이 필요할 경우에는 상기 제출기일까지 의견서[특허법 시행규칙 별지 제25호의2서식] 또는/및 보정서[특허법시행규칙 별지 제5호서식]를 제출하여 주시기 바랍니다.(상기 제출기일에 대하여 매회 1월 단위로 연장을 신청할 수 있으며, 이 신청에 대하여 별도의 기간연장승인통지는 하지 않습니다.)

[이유]

이 출원의 특허청구범위 제7항, 제9항 내지 제12항, 제28항 내지 제31항에 기재된 발명은 그 출원전에 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 아래에 지적한 것에 의하여 용이하게 발명할 수 있는 것이므로 특허법 제29조제2항의 규정에 의하여 특허를 받을 수 없습니다.

[아 래]

인용발명1 : 일본공개특허공보 평05-094838호(1993.04.16. 공개)

인용발명2 : 일본공개특허공보 평03-245473호(1991.11.01. 공개)

(1) 본원발명에 대한 2005.10.05자 의견제출통지에 대하여 출원인은 2006.03.06자로 의견서 및 특허청구범위 제7항이 보정된 보정서를 제출하였습니다. 상기 의견서에서 상기 보정 전 제7항의 분쇄면이 없다는 특징은 본원발명이 분쇄공정이 필요하지 않기 때문에 발생하는 특징이라고 기재하고 있으며, 이를 명확히 하기 위해서 제7항의 “분쇄면이 없고”를 “분쇄 공정에 의해 발생하는 단면을 갖지 않으며”로 보정하였습니다. 본원발명의 상세한 설명 22 쪽의 13~16줄에는 “본 발명의 제조방법에 의하면, 코어인 탄소재료를 피치, 타르 등의 중

질유로 피복한 후, 세정, 건조 및 소성을 행한 경우에는 입자끼리의 응착 내지 응집을 일으키지 않기 때문에, 수득된 탄소재료를 분쇄할 필요가 없고”로 기재되어 있어, 본원발명이 분쇄공정이 필요하지 않은 이유가 코어 탄소재료를 피복 후 건조/소성 공정에서 입자끼리의 응착 내지 응집이 일어나지 않기 때문인 것으로 기술하고 있습니다. 즉, 코어 탄소재료를 피복한 뒤 이를 건조/소성하는 공정에서 입자끼리의 응착 내지 응집이 일어나지 않으면 본원 제7항의 특징 중 하나인 분쇄공정에 의해 발생하는 단면을 갖지 않는 탄소재료가 되는 것입니다.

(2) 상기 인용발명1에는 BET에 의한 비표면적이 $2\sim 25\text{ m}^2/\text{g}$ 인 표면이 저결정성 탄소로 피복된 입상코어탄소재료에 대한 기술이 있으며, 상기 피복의 형성 방법 중에는 프로판 등의 유기화합물을 기상에서 열분해시켜 형성한 것도 포함되어 있습니다. 상기 기상법에 의한 탄소의 피복은 본원의 상세한 설명 3쪽 7~8줄에서 기재하고 있듯이 각 탄소 입자의 응착, 응집 등이 없는 것이므로 상기 인용발명1에 기재된 기상법 또한 분쇄공정이 필요치 않게 되고 결과적으로 분쇄공정에 의해 발생하는 단면을 갖지 않는 것입니다.

상기 결과를 가지고 본원의 제7항과 인용발명1에 기재된 발명을 대비하여 보면, 양자는 모두 분쇄공정에 의한 단면을 갖지 않고, 비표면적이 동일한 범위에 포함되는 등 기본적인 기술구성은 동일하고 다만 그 입자의 형태 즉, 본원이 탄소재료의 형태를 구형 또는 타원형으로 한정하고 있으나 인용발명1은 입상으로만 기재하고 있다는 점에서만 미차가 있을 뿐입니다. 그러나 상기 탄소재료의 형태를 구형 또는 타원형으로 하는 것이 유리함은 당업자에게는 잘 알려진 것이고 탄소재료를 구형 또는 타원형으로 형성하는 것 역시 당업자라면 용이하게 실시할 수 있는 것이므로 본원의 제7항은 인용발명1로부터 용이하게 발명할 수 있는 것에 해당합니다.

(3) 본원의 특허청구범위 제9항은 피복형성용 탄소재료가 코어탄소재료보다 낮은 결정도를 갖는 것을 부가 한정하고 있으나, 상기 인용발명1에도 피복형성용 탄소재료가 코어탄소재료보다 낮은 결정도를 갖는 것으로 기재되어 있으므로 상기 항은 인용발명1로부터 용이하게 발명할 수 있는 것에 해당합니다.

(4) 본원의 제10항에 기재된 한정은 코어탄소재료의 (002)면의 면간격과 결정자 두께 (L_c , L_a)에 대한 것이나, 상기 한정된 범위는 인용발명2에 기재된 것이므로 본원의 제10항은 상기 인용발명1에 인용발명2의 상기 기술구성을 적용하여 용이하게 발명할 수 있는 것입니다.

(5) 본원의 제11항은 탄소재료의 참비중의 범위를 한정하고 있는 것이나, 이는 인용발명1에 기재된 참비중을 포함하고 있으므로 상기 항은 인용발명1로부터 용이하게 발명할 수 있는 것에 해당합니다.

(6) 본원의 제12항에 기재된 발명은 체적 기준의 적산치로 지름이 $1\mu\text{m}$ 이하인 입자가 전체의 10% 이하인 소성된 2층 탄소재료이나 방출용량과 입자의 사이즈가 관계있음은 당업자에게는 잘 알려진 것이므로, 상기와 같은 한정은 당업자가 통상의 창작능력을 발휘하여 과도하지 않은 반복실험을 통하여 선정할 수 있는 정도의 최적화로만 인정될 뿐이므로 상기 항은 인용발명1로부터 용이하게 발명할 수 있는 것입니다.

(7) 본원의 제28항 내지 제31항은 제7항의 탄소재료가 포함된 리튬이차전지, 탄소재료가 음

극재료로서 사용된 리튬이차전지, 리튬이차전지가 비수계 인 경우 및 고체전해질 리튬 이차 전지인 경우이나 상기 인용발명1에 제7항의 탄소재료를 비수계 고체전해질 리튬 이차전지에 음극재료로서 사용할 수 있음이 기재되어 있으므로 상기 항들은 인용발명1로부터 용이하게 발명할 수 있는 것에 해당합니다.

[첨 부]

첨부1 일본공개특허공보 평05-094838호(1993.04.16) 1부.

첨부2 일본공개특허공보 평03-245473호(1991.11.01) 1부. 끝.

특허청

2006.07.04
화학생명공학심사본부
무기화학심사팀

심사관

이종국



<< 안내 >>

명세서 또는 도면 등의 보정서를 전자문서로 제출할 경우 매건 3,000원, 서면으로 제출할 경우 매건 13,000원의 보정료를 납부하여야 합니다.

보정료는 접수번호를 부여받아 이를 납부자번호로 "특허법 실용신안법·디자인보호법및상표법에 의한 특허료·등록료와 수수료의 징수규칙" 별지 제1호서식에 기재하여, 접수번호를 부여받은 날의 다음 날까지 납부하여야 합니다. 다만, 납부일이 공휴일(토요일·휴무일을 포함한다)에 해당하는 경우에는 그날 이후의 첫 번째 근무일까지 납부하여야 합니다.

보정료는 국고수납은행(대부분의 시중은행)에 납부하거나, 인터넷지로(www.giro.or.kr)로 납부할 수 있습니다. 다만, 보정서를 우편으로 제출하는 경우에는 보정료에 상응하는 통상환을 동봉하여 제출하시면 특허청에서 납부해드립니다.

기타 문의사항이 있으시면 ☎042)481-8154로 문의하시기 바랍니다. 또한 서식 또는 절차에 대하여는 특허고객 콜센터(☎1544-8080)로 문의하시기 바랍니다.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-245473

⑬ Int. Cl.⁵H 01 M 10/40
4/02

識別記号

Z
D

庁内整理番号

8939-4K
8939-4K

⑭ 公開 平成3年(1991)11月1日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 非水溶媒二次電池

⑯ 特 願 平2-41783

⑰ 出 願 平2(1990)2月22日

⑱ 発 明 者 尾 崎 義 幸 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑲ 発 明 者 西 山 晃 好 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑲ 発 明 者 江 田 信 夫 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
 ㉑ 代 理 人 弁理士 栗野 重孝 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

非水溶媒二次電池

2. 特許請求の範囲

- (1) 再充電可能な正極と、非水電解液と、再充電可能な負極とを備えた非水溶媒二次電池において、前記負極は、 Σ 線広角回折法による 002 面の面間隔(d_{002})が 3.37 \AA 以上 3.60 \AA 以下、 c 軸方向の結晶子の厚み(L_c)が 60 \AA 以上 200 \AA 以下、 a 軸方向の結晶子の厚み(L_a)が 100 \AA 以上 400 \AA 以下の炭素質材料に活物質を吸蔵させたものであることを特徴とする非水溶媒二次電池。

- (2) 上記炭素質材料は、炭化水素を気相で熱分解させて、基板上に堆積成長させたものである特許請求の範囲第1項記載の非水溶媒二次電池。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、非水溶媒二次電池、詳しくは小形、軽量の新規な二次電池に関する。

従来の技術

近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでいる。これにつれて駆動用電源を担う小形、軽量で、かつ高エネルギー密度を有する二次電池への要望も高まっている。このような観点から、非水系二次電池、特にリチウム二次電池は、とりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池としてその期待は大きく、開発が急がれている。

従来、リチウム二次電池の正極活物質には、二酸化マンガン、五酸化バナジウム、二硫化チタンなどが用いられていた。これらの正極と、リチウム負極および有機電解液とで電池を構成し、充放電を繰り返していた。ところが、一般に負極にリチウム金属を用いた二次電池では充電時に生成するデンドライト状リチウムによる内部短絡や活物質と電解液の副反応といった課題が二次電池化への大きな障害となっている。更には、高率充放電特性や過放電特性においても満足するものが見出されていない。

一方、層状化合物のインターカレーション反応を利用した新しいタイプの電極活物質が注目を集めており、古くから黒鉛層間化合物が二次電池の電極材料として用いられている。特に、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- イオン等のアニオンを取りこんだ黒鉛層間化合物は正極として用いられ、一方、 Li^+ 、 Na^+ 等のカチオンを取りこんだ黒鉛層間化合物は負極として考えられている。しかしカチオンを取りこんだ黒鉛層間化合物は極めて不安定であり、黒鉛材料を負極として用いた場合、電池としての安定性に欠けると共に容量も低い。更には電解液の分解を伴うために、リチウム負極の代替となり得るものではなかった。

最近になって、各種炭化水素あるいは高分子材料を炭素化して得られた炭素材料のナードープ体が負極として有効であり、利用率が比較的高く電池としての安定性に優れることが見出された。そしてこれを用いた小形、軽量の二次電池について盛んに研究が行われている。

発明が解決しようとする課題

下にあるものを用いた。これは気相成長系炭素繊維や熱分解炭素などの配向性の良好な、気相法により得られた炭素材を選択し、炭素極の利用率を向上させて電極の分極を抑制したものである。

負極材として用いる炭素質材料は、一般にある程度の乱層構造を有した炭素材料が好ましい。天然黒鉛や人造黒鉛に見られる黒鉛結晶化がかなり発達した黒鉛材を用いた場合、充放電に伴うリチウムのインターカレーション反応は見られず、電解液の分解反応のみが進行すると考えられる。このことは黒鉛材のc軸方向の結晶子の厚み(L_c)の値と密接な関係があり、おおむね L_c が200Å以上の炭素材では充放電に伴うリチウムの吸蔵・放出は不可能である。一方、 L_c 値が50Å以下の炭素材では、リチウムのインターカレーションは可能であるが、結晶化が不充分であるために層間にインターカレートされたリチウムは非常に不安定であり、充放電に伴う炭素極の分極が大きくなる。従って高容量を得ることは困難

一般に、黒鉛層間にインターカレートされ得るリチウムの量は、炭素6原子に対しリチウム1原子が挿入された第1ステージの黒鉛層間化合物 C_6Li が上限であると報告されている。この場合活物質は 372 mAh/g の容量を持つことになる。

前述の炭素材料を電極材に用い、リチウムの吸蔵および放出量を求めたところ100~150 mAh/g carbonの容量しか得られず、また充放電に伴う炭素極の分極が大きいため、例えば LiCoO_2 などの正極と組み合わせた場合、満足のいく容量、電圧を得ることは困難である。

本発明は、上記のような従来の課題を解消し、高電圧、高容量を有し、更には高率充放電特性に優れた非水溶媒二次電池を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

これらの課題を解決するため本発明は、負極の炭素質材料に、X線広角回折法による002面の面間隔(d_{002})が3.37Å以上、3.50Å以下

であり、高率充放電も不可能となる。このことから負極炭素材としては L_c の値が50Å以上200Å以下、好ましくは100Å以上200Å以下の炭素材が選ばれる。この領域にある炭素材では、比較的結晶化が進んでおり層状構造がある程度発達した状態にある。従って、電気化学的にインターカレートされたリチウムは層間で安定に存在することができ、炭素極の分極は小さくなる。また自己放電が小さく、高率充放電が可能な負極炭素材が得られる。このことは炭素材のa軸方向の結晶子の厚み(L_a)の値と密接な関係があり、 L_a 値としては100Å以上400Å以下、好ましくは200Å以上400Å以下の炭素材が最適である。

さらに負極としての炭素材はその炭素前駆体および製造法にも大きく依存する。本発明で用いる炭素材はベンゼン、メタン、プロパンなど低分子量の炭化水素を気相で熱分解させ、基板上に堆積成長させたものである気相成長系炭素繊維(CF)あるいは熱分解炭素から成る。

作用

これら気相法で得られた炭素材は配向性が良好であり、易黒鉛化性であることから、他の炭素材に比べて、比較的低温で黒鉛化が進行し、結晶子の厚み L_a 、 L_c の発達が顕著である。従って、目的とする黒鉛炭を得るためにはその熱処理（熱分解）温度が重要な因子となり、 1000°C 以上 2800°C 以下、好ましくは 1800°C 以上 2400°C 以下が選ばれる。

実施例

以下実施例により本発明を詳しく述べる。

実施例1

本実施例では、負極炭素質材料が吸蔵、放出し得るリチウムの量および炭素極の分極特性を検討するために、炭素極を正極、金属リチウムを負極としたコイン形電池を構成して評価を行った。第1図にそのコイン形電池の縦断面図を示す。図において1は耐有機電解液性ステンレス鋼板を加工した電池ケース、2は同材料の封口板、3はステンレス製の正極集電体で、ケース1の内面にスボ

ット溶接されている。4は金属リチウム負極で封口板2に圧着されている。5は正極合剤で、前述の炭素繊維粉末85重量部に、フッ素樹脂結着剤15重量部を混合したもの0.05gを集電体3の上に充填後、成形したものである。6は微孔性のポリプロピレン製セパレータ、7はポリプロピレン製絶縁バックリングである。電解液には炭酸プロピレンと1,2-ジメトキシエタン等容積混合溶媒に、過塩素酸リチウムを1モル/lの割合で溶解したものを用いた。評価試験は、充放電電流密度 0.3 mA/cm^2 、充電終止電圧 2.0 V 、放電終止電圧 0 V の条件下で定電流充放電試験を行った。

なおこの電池寸法は直径 20 mm 、総高 1.8 mm である。第1表に本実施例で用いた炭素材の諸物性値を示した。

(以下余白)

第2図には各炭素材を用いた電池の10サイクル目での充放電曲線の比較を示す。電池1は本発明の諸物性値を有する気相成長系炭素繊維を用いた場合であり、電池2は上記の気相成長系炭素繊維をより低温で熱処理したものである。電池3および電池4はそれぞれ電池1と同温度で熱処理を施したPAN系炭素繊維および石炭ピッチ系炭素繊維である。放電曲線から明らかなように、電池3および電池4では容量、つまり吸蔵し得るリチウムの量は $140\sim 150\text{ mAh/g carbon}$ と低い値である。一方、電池1および電池2では $230\sim 280\text{ mAh/g carbon}$ と高容量を得ることができる。しかしながら、充電曲線から明らかなように電池2の場合、吸蔵されたリチウムは非常に不安定であるために分極が大きく、高率充放電を行うことは困難である。以上の結果から本発明による炭素材を用いた電池1が容量および分極特性の観点から良好な特性を持つことがわかる。

実施例2

第 1 表

	L_a (Å)	L_c (Å)	d002 (Å)	熱処理温度 ($^{\circ}\text{C}$)	負極炭素質材料
電池1	290	160	3.40	2000	気相成長系CF
電池2	—	30	3.52	1200	気相成長系CF
電池3	—	52	3.48	2000	PAN系CF
電池4	150	108	3.43	2000	石炭ピッチ系CF

実施例 1 で使用したコイン形電池を用い、リチウム負極の代わりに炭素合剤 0.05 g を充填、成形し負極とした。正極合剤には、 LiCoO_2 70 重量部にアセチレンブラック 15 重量部とフッ素樹脂結着剤 15 重量部を混合したもの 0.1 g をタニウムの正極集電体と共に、正極ケースに充填、成形した。セパレータ、電解液等その他の構成条件は実施例 i の場合と同様である。充放電試験は充放電電流密度 2.0 mA/cm^2 、充電終止電圧 4.0 V 、放電終止電圧 2.7 V の条件下で定電流充放電試験を行った。負極炭素材には第 1 表に示したサンプルを使用した。第 3 図にはサイクル数と容量（負極炭素材 1 g 当たり）との関係を求めた。電池 2、電池 3、電池 4 では、いずれも炭素極の分極が大きいため容量が低くサイクル劣化率も大きい。ところが、電池 1 では分極特性が良好であることから 2.0 mA/cm^2 の電流密度においても高容量が維持でき、サイクル特性も良好であった。なお、電池電圧は 3.7 V であった。

また、本実施例では LiCoO_2 を正極活物質に、

体、4……負極、5……正極、6……セパレータ、7……絶縁パッキング。

代理人の氏名 井理士 栗 野 重 孝 ほか 1 名

使用したため電池の作動は充電から始めたが、炭素極に予めリチウムを吸蔵させておけば MnO_2 、 V_2O_5 、 TiS_2 などのようなリチウムを含有しない活物質を正極活物質に用いることができる。その場合電池の作動は放電から始めることができ、実施例と同様の効果が得られる。炭素極に予めリチウムを吸蔵させるには、例えば炭素成形体とリチウムを電解液中に浸漬し電解を行えば良い。

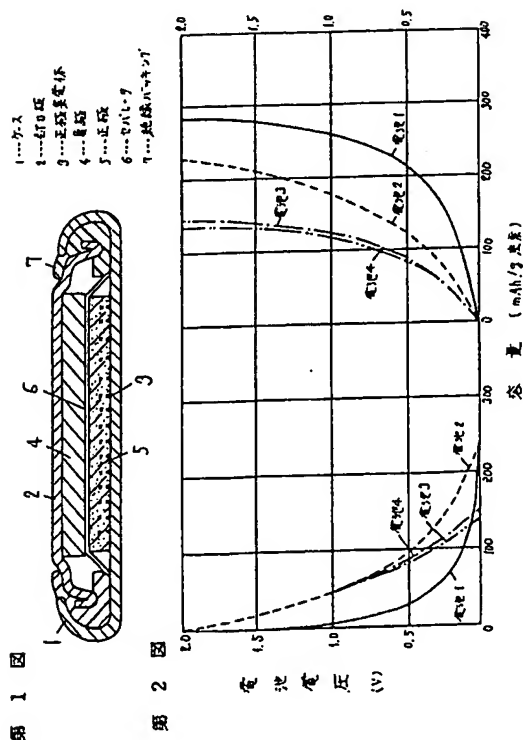
発明の効果

以上の説明から明らかなように、気相法により得られた配向性の良好な炭素質材料を負極に用いた本発明による非水溶媒二次電池は、高電圧、高容量を有し、高率充放電が可能な二次電池を得ることができるという効果がある。

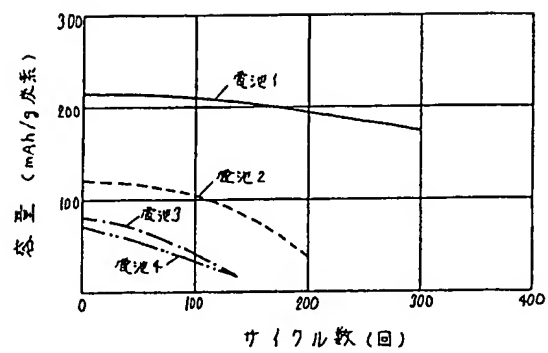
4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の実施例におけるコイン形電池の縦断面図、第 2 図は 10 サイクル目の充放電曲線の比較を示す図、第 3 図はサイクル特性の比較を示す図である。

1……ケース、2……封口板、3……正極集電



第 3 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.